

PCT/JP2004/015614

01.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-366508  
[ST. 10/C]: [JP2003-366508]

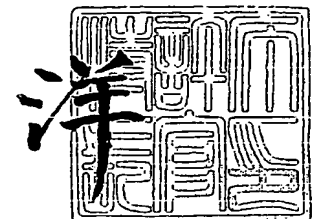
出 願 人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-311238(

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2022050299  
【提出日】 平成15年10月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H05B 33/10  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 上野 巖  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 加藤 純一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 110000040  
    【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ  
    【代表者】 池内 寛幸  
    【電話番号】 06-6135-6051  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 139757  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0108331

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

強誘電体層と多孔質発光体層と一对の電極を含む発光素子であって、  
前記多孔質発光体層は前記強誘電体層に接して配置され、前記一对の電極は前記強誘電体層の少なくとも一部に交番電界が印加されるように配置したことを特徴とする発光素子。

**【請求項 2】**

前記一对の電極に印加される交番電界が前記多孔質発光体層の一部にも印加されるよう前記一对の電極の少なくとも一方が多孔質発光体層に配置されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 3】**

前記多孔質発光体層は、前記多孔質発光体層表面につながる連続する細孔と、前記細孔に充填されている気体と、蛍光体粒子により構成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 4】**

前記細孔に充填されている気体は、大気、不活性ガスの少なくとも一種類及び減圧気体から選ばれる少なくとも一つの気体である請求項 3 に記載の発光素子。

**【請求項 5】**

前記強誘電体層は、強誘電体の焼結体で構成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 6】**

前記強誘電体層は、強誘電体粒子と結合剤により構成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 7】**

前記強誘電体層は、薄膜で形成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 8】**

前記発光層は、蛍光体粒子と前記蛍光体粒子表面の絶縁層により構成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 9】**

前記発光層は、蛍光体粒子と絶縁性繊維により構成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 10】**

前記発光層は、蛍光体粒子と前記蛍光体粒子表面の絶縁層と絶縁性繊維により構成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 11】**

前記一对の電極が強誘電体層と多孔質発光体層の境界を挟んで形成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 12】**

前記一对の電極が共に強誘電体層に形成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 13】**

前記一对の電極がともに強誘電体層と多孔質発光体層の境界に形成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 14】**

前記一对の電極のうち一方の電極が強誘電体層と多孔質発光体層の境界に形成され、他方の電極が強誘電体層に形成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 15】**

前記一对の電極への交番電界の印加により強誘電体層から電子が放出され、放出された電子が多孔質発光体層で雪崩的に沿面放電が発生し、沿面放電により発生した電子が蛍光体粒子に衝突し前記多孔質発光体層が発光する請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 16】**

前記発光を大気中雰囲気中、不活性ガス雰囲気中及び減圧気体から選ばれる少なくとも一種類の雰囲気中で実施する請求項 1 に記載の発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は発光素子に関するものである。特に構成が簡単で製造が容易であり、かつ低消費電力である大型ディスプレイの単位画素を構成する発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、大型のフラットディスプレイとして液晶ディスプレイやプラズマディスプレイが広く使用されるようになってきているが、さらに高画質、高効率であるディスプレイを追求する開発が進められている。このようなディスプレイの候補として、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) や電界放出ディスプレイ (FED) がある。非特許文献 1 には ELD について、概ね次のように記載されている。前者は発光層である蛍光体に絶縁層を介して電界を加える構造を基本とするものであり、有機分散型と薄膜型が知られている。有機分散型は不純物の Cu など添加した ZnS の粒子を有機物中に分散させ、この上に絶縁層を形成し、上下の電極で挟持する構造を有する。不純物は蛍光体粒子中に p-n 接合を形成し、電界が印加されると接合面に発生する高電界により放出された電子が加速されたのち、正孔と再結合して発光する。後者は発光層である Mn ドープ ZnS などの蛍光体薄膜を絶縁体層を介して電極を配置する構造を有している。絶縁体層が存在することにより発光層には高電界を印加することが可能となり、電界で加速された放出電子が発光中心を励起し発光する。一方、FED は真空容器中に電子放出素子とこれに対向させた蛍光体よりなる構造を有し、電子放出素子より真空中に放出された電子を加速して蛍光体層に照射し発光させるものである。

【0003】

いずれのデバイスも電子放出が発光のきっかけとなるため、低電圧、高効率で電子を放出する技術が重要である。このような技術として強誘電体の分極反転による電子放出が着目されている。例えば、下記非特許文献 2 には、図 8 で示すように、一方の面に設置された平面電極 102 と他方の面に設置された格子状電極 103 を有する PZT セラミック 101 を真空容器中 106 でグリッド電極 105 を介して白金電極 104 に対向させ、電極間にパルス電圧を印加することにより、電子が放出されることを提案している。107 は排気口である。同提案によれば、容器内の圧力は  $1.33\text{Pa}$  ( $10^{-2}\text{Torr}$ ) であり、大気圧では放電しないと記載されている。

【0004】

強誘電体の分極反転により放出される電子を真空容器中で加速し、蛍光体層を発光させること、あるいはこの発光を用いたディスプレイは、下記特許文献 1 や下記特許文献 2 にも記載されているが、基本的な構成は非特許文献 2 の白金電極に代えて、蛍光体層を有する電極とする構成により、蛍光体層を発光させるものである。

【0005】

一方、強誘電体の分極反転による放出電子を非真空中で用いた発光素子は例えば、下記特許文献 3 に電気発光面光源素子として開示されている。この素子は、図 9 に示すように、基板 115 上に下部電極 112、強誘電体薄膜 111、上部電極 113、キャリア増倍層 118、発光層 117、透明電極 116 の順で形成されており、上部電極は開口部 117 を有している。下部電極と上部電極間の印加電圧パルスを反転させることにより電子が上部電極開口部よりキャリア増倍層に放出され、さらに透明電極に印加された正の電圧により加速され、電子を増倍しつつ発光層に達して発光する。キャリア増倍層は誘電率が比較的 low、かつ発光層で放出される発光波長を吸収しないバンドギャップを有する半導体で構成されていることが記載されている。この素子は、一種の ELD と考えることができる。また、特許文献 4 には、スパッタにより形成された蛍光体からなる発光層を表裏の絶縁層で挟持してパルス電界を印加する構成において、一方の絶縁体が強誘電体薄膜からなる構成が開示されている。

【特許文献1】特開平05-216530号公報

【特許文献2】米国特許第5453661号明細書

【特許文献3】特開平06-283269号公報

【特許文献4】特開平08-083686号公報

【非特許文献1】松本正一編著、「電子ディスプレイ」、オーム社、平成7年7月7日、p. 113-125

【非特許文献2】Jun-ichi Asano 他, 'Field-Exited Electron Emission from Ferroelectric Ceramic in Vacuum' Japanese Journal of Applied Physics Vol.31 Part 1 p.3098-3101, Sep/1992

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記従来技術において、真空を要するものは、構造が複雑でかつ高価となる問題がある。例えば、プラズマディスプレイは大型のパネルを構成できるが、真空容器を必要とし、かつ、放電空間を形成する必要があるため、構造が複雑で、高価なものとなっている。また、プラズマディスプレイは、放電エネルギーが一旦紫外線エネルギーに変換され、紫外線が蛍光体の発光中心を励起する機構により発光するため、発光効率を高くすることが困難であり、大型ディスプレイとしたとき消費電力が大きいという問題がある。

【0007】

また、薄膜ELを用いるものは、薄膜形成プロセスを用いるため、設備が大型になるという問題がある。さらに大画面のディスプレイが困難であり、未だ製品化されたものは知られていない。

【0008】

本発明は、前記のような薄膜プロセスや真空系やキャリア倍増層を必要としない構造や加工が容易であるという特徴をもつ発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の発光素子は、強誘電体層と多孔質発光体層と一对の電極を含む発光素子であって、前記多孔質発光体層は前記強誘電体層に接して配置され、前記一对の電極は前記強誘電体層の少なくとも一部に交番電界が印加されるように配置したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の発光素子では沿面放電による発光であるために、薄膜形成プロセスや真空系やキャリア倍増層を必要としないもので構造や加工が容易であるという特徴をもつ発光素子を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、前記一对の電極間に交番電界を印加すると、まず強誘電体層から分極反転による電子放出が起こる。次に、放出された電子が多孔質発光体層で雪崩的に沿面放電を発生する。最後に加速された電子が発光中心を励起して前記発光体層が発光する。

【0012】

以下本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0013】

(実施の形態1)

以下、本発明の実施の形態、一对の電極A、Bが強誘電体層と多孔質発光体層の境界を挟んで形成される場合について、図1を参照しながら説明する。図1は本実施の形態における発光素子1の断面図である。6はA電極、7はB電極、2は蛍光体粒子、3は電気的絶縁体層、4は多孔質発光体層、5は強誘電体層である。多孔質発光体層4は蛍光体粒子2またはこれを主成分とするものから構成されていて、本実施の形態においては蛍光体粒

子の表面を絶縁層3で被覆したものを使用した。

#### 【0014】

蛍光体粒子2は平均粒径が $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (青)、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (緑)、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (赤)の3種類の無機化合物を所望の発光を得るために、それぞれ単独またはそれらを混合したものをを用いることが可能である。

#### 【0015】

本実施の形態1においては前記青色の蛍光体粒子2を使用し、その表面に $\text{MgO}$ からなる絶縁性無機物の絶縁層3を形成したものを使用した。 $\text{Mg}$ プレカーサー錯体溶液に蛍光体粒子を加えて長時間にわたって攪拌し、取り出し乾燥後、大気中で $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で熱処理することで、 $\text{MgO}$ の均一なコーティング層を蛍光体の表面に形成させた。

#### 【0016】

まず、本実施の形態1における発光素子の図1の製造方法について説明する。絶縁層3がコーティングされた蛍光体粒子粉末2を50wt%とコロイダルシリカ水溶液を50wt%混合しスラリー化する。次に、B電極7が形成された直径 $15\text{mm}\phi$ で厚み1mmの強誘電体層5 ( $\text{BaTiO}_3$ を主成分とする板状の焼結体でAg電極ペーストを厚み:約 $50 \mu\text{m}$ に焼付けてB電極7を形成したもの)の他の面に前記スラリーを塗布し、乾燥機で $120 \sim 150^\circ\text{C}$ で10~30分間乾燥することで、強誘電体層5に厚みが約 $100 \mu\text{m}$ の多孔質発光体層4を積層させた。さらに多孔質発光体層4の上面に透明A電極 (インジウム-錫酸化物合金 (ITO)、厚み:約 $0.1 \mu\text{m}$ ) 6が塗布されたガラス8を積層し、その結果として、一對のA, B電極6, 7が強誘電体層5と多孔質発光体層4の境界を挟んで形成された発光素子1を得た。この時、後記するように蛍光体粒子粉末を担持させた無機繊維板を利用しても良い。

#### 【0017】

次に、この発光素子1の発光作用について説明する。

#### 【0018】

発光素子1を駆動するために、A電極6とB電極7の間に交番電界を印加する。電圧の印加により、強誘電体層5で分極反転により電子が放出される。この際、紫外線や可視光線が発生する。次に放出された電子が多孔質発光体層4に入り、多孔質発光体層4内で沿面放電が発生する。この沿面放電は連鎖的に継続して起こり、加速された電子が発光中心に衝突し前記発光体層4が励起発光する。

#### 【0019】

このとき印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えたり、周波数を数十Hzから数千Hz上げることで分極反転時の電子放出や沿面放電がより激しく起り発光輝度が向上する。

#### 【0020】

また、交番電界の電圧値を上げるに従いバースト波が発生する。バースト波は強誘電体層5の分極反転時に発生するもので、発生周波数は正弦波ではピークの直前、ノコギリ波や矩形波ではピーク時に発生し、バースト波の電圧を上げるに従い発光輝度が向上した。

#### 【0021】

いったん沿面放電が開始されると上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線が発生するので、光線による蛍光体粒子2の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

#### 【0022】

本実施の形態においては交流電源を用いて強誘電体層5の厚みに対して約 $0.5 \sim 1.0 \text{ kV/mm}$ の電圧を印加すると分極反転による電子放出と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。また放電時の電流値は $0.1 \text{ mA}$ 以下であった。また、発光がはじまると電圧を印加時の $50 \sim 80\%$ に低下させても発光が継続し、高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の発光であることが確認された。(注2~5  $1 \text{ m/w}$ 程度の発光効率を持った発光デバイスを作製できることが可能となった。

#### 【0023】

また、本実施の形態 1 においては駆動を大気中で行ったが、不活性ガス中や、減圧気体中で実施しても同様に発光することを確認した。

#### 【0024】

本実施の形態 1 における発光素子 1 は、構造的に無機 EL (ELD) に近い構造であるが、構成やメカニズムが全く異なるものである。まず構成に関して前記背景技術で記載したように無機 EL に使用される蛍光体は  $ZnS:Mn^{2+}$ 、 $GaP:N$  などに代表されるように半導体からなる発光体であるが、本実施の形態 1 における蛍光体粒子は絶縁体または半導体のいずれでもよい。すなわち、極端に抵抗値の低い半導体の蛍光体粒子を用いる際においても、絶縁性無機物である絶縁層 12 で均一に被覆されているために短絡することなく沿面放電が継続して発光させることができる。また、蛍光体層に関して無機 EL ではサブミクロン～数  $\mu m$  の厚みに対して本実施の形態 1 では数  $\mu m$ ～数百  $\mu m$  の多孔質体である。また、本実施の形態 1 では発光体層が多孔質である点である。

#### 【0025】

多孔質の形態については後記するが SEM (走査型電子顕微鏡) で観察した結果から蛍光体粒子が点接触した程度のパッキングである。

#### 【0026】

また、蛍光体粒子として現行のプラズマディスプレイ (PDP) で使用されている紫外線発光の粉体を用いたが、陰極線管 (CRT) で使用されている  $ZnS:Ag$  (青) や  $ZnS:Cu, Au, Al$  (緑)、 $Y_2O_3:Eu$  (赤) でも同様の発光を確認した。CRT 用の蛍光体では抵抗値が低いために沿面放電が発生しにくい、絶縁層 12 でコーティングすると沿面放電が起りやすくなり発光しやすくなった。

#### 【0027】

また、本発明は強誘電体の分極反転で放出される電子を基点として雪崩的に沿面放電が発生し発光に至る発光素子である。従って分極反転以外に電子を衝突させる新たな機能を有するシステムを多孔質発光体層 4203 に付加すれば容易に発光するものと予想される。

#### 【0028】

##### (実施の形態 2)

次に実施の形態 2 について、図 2 を用いて製造方法と発光作用について説明する。図 1 と同一の符号の説明は省略することがある。前記図 1 で使用した B 電極 7 が形成されている強誘電体 5 の他の面にメッシュ状 (約 5～10 メッシュ) の  $Ag$  ペーストを印刷、焼き付けて、A 電極 6 を形成した。その後、A 電極 6 の上面に前記同様に蛍光体粒子粉末 2 とコロイダルシリカ水溶液のスラリーを塗布し、乾燥機で 120～150℃で 10～30 分間乾燥することで、強誘電体層 5 に厚みが約 100  $\mu m$  の多孔質発光体層 4 を積層させた。その結果として、一对の A, B 電極 6, 7 が強誘電体層 5 と多孔質発光体層 4 の境界を挟んで形成された発光素子 1 を得た。

#### 【0029】

発光方法は図 1 の場合と同様に、A 電極 40 と B 電極 41 の間に交番電界を印加する。電圧の印加により、強誘電体層 50 で分極反転により電子が放出される。この際紫外線や可視光線が発生する。次に放出された電子が多孔質発光体層 4 に入り、多孔質発光体層内で沿面放電が発生する。この沿面放電は連鎖的に継続して起り、加速された電子が発光中心を励起して前記発光体層が発光する。

#### 【0030】

もちろん図 1 の時同様に印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えたり、周波数を数十 Hz から数千 Hz 上げることで分極反転時の電子放出や沿面放電がより激しく起り発光輝度が向上する。また、交番電界の電圧値を上げるに従いバースト波が発生する。バースト波は強誘電体層 5 の分極反転時に発生するもので、発生周波数は正弦波ではピークの直前、ノコギリ波や矩形波ではピーク時に発生し、バースト波のピーク電圧を上げるに従い発光輝度が向上した。

#### 【0031】

いったん沿面放電が開始されると上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線を発生するので、光線による蛍光体粒子 2 の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

#### 【0032】

図 2 の場合では強誘電体層 5 の厚みに対して約 0.7～1.2 kV/mm の電圧を印加すると分極反転による電子放出と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。

#### 【0033】

図 1 と図 2 の発光の違いは前者では多孔質発光体層 4 で沿面放電が激しく発生しやすいが、後者では沿面放電の発生が若干弱り輝度も若干弱った。

#### 【0034】

また、図 2 でメッシュ状の A 電極 6 にした理由は分極反転で発生した電子が多孔質発光体層 4 に放出されやすいようにするためであり、均一厚さの A 電極を形成してしまうと電子が放出されにくくなるためである。

#### 【0035】

また、図 2 の場合では絶縁層 3 として予め、MgO などのコーティングを実施しなかったが、バインダーとして使用したコロイダルシリカが絶縁層 3 として機能した。

#### 【0036】

(実施の形態 3)

次に実施の形態 3 について、図 3 を用いて製造方法と発光作用について説明する。

#### 【0037】

まず、前記図 1 で使用した B 電極 7 が形成されている強誘電体 5 の他の面に蛍光体粒子とコロイダルシリカ水溶液のスラリーを塗布し、乾燥機で 120～150℃で 10～30 分間乾燥することで、強誘電体層 5 に厚みが約 100 μm の多孔質発光体層 4 を積層させた。

#### 【0038】

次に一方の面にメッシュ状の A 電極 6 を焼き付けた無機繊維 18 板（厚みが約 1mm、 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系で空隙率が約 45% のセラミック繊維板）を前記スラリーに含漬させ乾燥させた。これにより蛍光体粒子 11 を担持させかつ A 電極 6 が形成された無機繊維 18 板となる。その後、強誘電体層 5 と無機繊維 18 板を積層させ、一對の A, B 電極 6, 7 が強誘電体層 5 と多孔質発光体層 4 の境界を挟んで形成された発光素子 1 を得た。

#### 【0039】

発光方法は前記図 1 の場合と同様に、A 電極 6 と B 電極 7 の間に交番電界を印加した。電圧の印加により、強誘電体層 5 で分極反転により電子が放出した。この際、紫外線や可視光線が発生した。次に放出された電子が多孔質発光体層 4 に入り、多孔質発光体層内で沿面放電が発生した。この沿面放電は連鎖的に継続して起こり、加速された電子が発光中心を励起して前記発光体層が発光した。

#### 【0040】

もちろん印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えたり、周波数を数十 Hz から数千 Hz 上げることで分極反転時の電子放出や沿面放電がより激しく起り発光輝度が向上する。また、交番電界の電圧値を上げるに従いバースト波が発生する。バースト波は強誘電体層 5 の分極反転時に発生するもので、発生周波数は正弦波ではピークの直前、ノコギリ波や矩形波ではピーク時に発生し、バースト波のピーク電圧を上げるに従い発光輝度が向上した。

#### 【0041】

いったん沿面放電が開始されると上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線を発生するので、光線による蛍光体粒子 11 の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

#### 【0042】

図 3 の場合では強誘電体層 5 の厚みに対して約 0.7～1.2 kV/mm の電圧を印加す



ると分極反転による電子放出と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。

#### 【0043】

図3の場合では図2と比較して多孔質発光体層4で沿面放電が激しく起こり、発光輝度が向上し図1とほぼ同等であった。

#### 【0044】

また、図3では、無機繊維18板に蛍光体粒子11を担持させたが、蛍光体粒子11粉末と無機繊維18粉末の混合粉をコロイダルシリカ水溶液もしくは有機溶媒でスラリー化し、塗布形成しても同様の結果が得られることを確認した。また繊維形状も棒状でなくテトラポット状の形状やSiO<sub>2</sub>系以外にZnO系でも同様の結果が得られた。ただし、ZnO系では発光時に紫色が混ざるために注意が必要となる。またこの時メッシュ状のA電極6にした理由は前記図2と同様の理由である。

#### 【0045】

##### (実施の形態4)

次に実施の形態4について、図4を用いて説明する。図4は、前記図1～3の製造方法を応用することで簡単に作製可能である。また強誘電体に焼結体を用いるのではなく誘電体生シートと電極材料（例えばPd電極）と積層し同時焼成することで強誘電体層内部にB電極7が形成された強誘電体層5a, 5bを作製することが可能となる。さらにメッシュ状のA電極6が形成された無機繊維板を積層させることで図4に示す構造の一对のA, B電極6, 7が強誘電体層5と多孔質発光体層4の境界を挟んで形成された発光素子1が得られる。もちろん発光方法に関しても前記図1～3と同様であった。

#### 【0046】

以上本実施の形態1で得られた結果について記載すると、蛍光体粒子11粉末のスラリーを作製するに当たりコロイダルシリカ水溶液を使用したが無機溶剤を使用しても同様の結果を確認した。蛍光体粒子11粉末50wt%に対してα-テレピネオール45wt%、エチルセルロース5wt比を混練したスラリーを使用し、強誘電体層5の表面にスクリーン印刷を行い、大気中で400～600℃、10～60分熱処理することで数μm～数十μmの厚みの多孔質発光体層4を作製することができる。この場合熱処理温度を上げすぎると蛍光体の変質が起こりやすいので温度管理と熱処理雰囲気管理が重要となる。もちろんこの有機系スラリーに無機繊維18を含有させても同様の結果が得られる。

#### 【0047】

また、発光素子自体を不活性ガスのNe、Ar、Kr、Xeなどの希ガス容器中に封入した場合、電圧が強誘電体の厚みに対して約0.3～1.0kV/mmで発光が開始され、不活性ガスを封入していない場合に比べ電圧が低下し、高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の良好な管状発光体を得られた。この理由は、不活性ガスを封入することにより放電がより発生しやすく、かつ紫外線が発生しやすい雰囲気になるためである。

#### 【0048】

また、本実施の形態1では強誘電体としてBaTiO<sub>3</sub>を用いたがPZT (PbZrO<sub>3</sub>) やPbTiO<sub>3</sub>などの強誘電体を用いても同様の効果が有ることを確認した。また、焼結体を使用しても良いし、スパッタ、CVD、蒸着、ゾル・ゲル等の薄膜形成プロセスで得られた強誘電体層を利用しても良い。

#### 【0049】

また、本実施の形態1では青色の蛍光体粒子を用いたが赤、緑を用いても同様の効果が有ることが分かった。もちろん青、赤、緑の混合分でも同様の効果が有った。

#### 【0050】

本実施の形態の発光素子によれば、沿面放電による発光であるために、従来のような蛍光体層形成に薄膜形成プロセス使用したり、真空系やキャリア倍增層を必要としないもので、構造や加工が容易である。

#### 【0051】

次に、多孔質体に関して重要な比較実験があるので記載する。

#### 【0052】

**(比較例)**

比較例として積層チップコンデンサの絶縁破壊試験で使用するシリコンオイル含漬を実施した。すなわち積層チップコンデンサでは絶縁破壊電圧を測定する場合、沿面放電が頻繁に発生し真の絶縁破壊電圧値が測定できない。そこで、素子の細孔部にシリコンオイルを含漬させ沿面放電が発生しない状態で真の絶縁破壊電圧値を求める。

**【0053】**

この方法を利用して図1～4のサンプルの多孔質発光体層4の細孔の気体をシリコンオイルで置換した。数分間浸漬した後に発光素子表面のシリコンオイルを拭き取り、前記実施の形態1と同様の交番電界を印加した。

**【0054】**

まず、印加電圧を上げるとバースト波が発生し強誘電体層5から分極反転により電子が放出されていることが確認できた。しかし沿面放電が全く発生せず。または、沿面放電が発生しても発光体層4の内部ではなく極表面部分に発生するために発光を確認できなかった。さらに印加電圧を上げ続けると一瞬のうちに絶縁破壊が起こり発光素子1にクラックが発生し破壊した。

**【0055】**

もちろん、シリコンオイルを浸漬した発光素子1をアセトン等の有機溶剤で洗浄し、細孔部を再度気体で充填させた場合には容易に発光し回復することを確認した。もちろん細孔部を真空にしても発光した。

**【0056】**

また、細孔部に導電性の溶液、例えば酢酸水溶液を含漬させると、短絡が起こり全く発光しなかった。

**【0057】**

以上のことから本発明の構成で発光素子になる最大の特徴は発光体層4が、表面に連続した細孔を持ち、かつその細孔に気体が充填もしくは真空であるという点である。外部から放出されてきた電子が発光体層4内部に突入すると電子が細孔部分を沿って雪崩的に沿面放電を繰り返し加速される。そして加速させた電子が蛍光体粒子の発光中心に衝突し励起発光する。細孔部分にシリコンオイルや導電性溶液が充填された状態では電子の移動が困難または短絡が発生し沿面放電が発生せず結果として発光しない。

**【0058】**

今回の実施の形態では細孔部の大きさが数百 $\mu\text{m}$ 以下であるが、数mm以上の大きさになると空気放電に至り素子が破壊する場合があるので注意が必要となる。経験的には蛍光体粒子11が点接触するようなパッキングである。理想的には空隙率で40～90%程度の多孔質が望ましいものである。

**【0059】**

また、前記実施の形態のように絶縁層12を設ける理由は、a. 蛍光体粒子11の表面抵抗を上げ沿面放電が発生しやすいようにするため、b. 蛍光体粒子を絶縁破壊や紫外線から保護するため、c. MgOの様な二次電子放出作用により電子をより多く放出させ結果として沿面放電をより発生しやすいようにするためである。

**【0060】**

また、多孔質発光体層4の厚みは特に限定されるものではないが10 $\mu\text{m}$ ～3mmの範囲で発光することを確認した。もちろん短絡が発生しなければ数 $\mu\text{m}$ から発光するものである。

**【0061】**

また、本発明の形態1では多孔質発光体層4を使用するためにあえて真空中で使用する必要がなく大気中でも発光する。さらに、多孔質発光体層4内部で沿面放電が雪崩的に発生するためにキャリア倍增層も必要がない。

**【0062】**

真空封入や高電圧の印加を必ずしも必要としないものであり、大気中で高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の発光体として期待されるものである。また、有機ELや

無機ELに比較すると構造が簡単である点においても優れている。

#### 【0063】

##### (実施の形態5)

次に、一対の電極A、Bが共に強誘電体層に形成される場合について図5を用いて説明する。図5は本実施の形態5における発光素子1の断面図である。20、21は一対のA、B電極、11は蛍光体粒子、4は多孔質発光体層、5は強誘電体層である。多孔質発光体層4は蛍光体粒子11、セラミック繊維18を主成分とするものから構成されている。蛍光体粒子11は平均粒径が $2\sim 3\mu\text{m}$ の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (青)、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (緑)、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (赤) の3種類の無機化合物を所望の発光を得るために、それぞれ単独またはそれらを混合したものをを用いることが可能である。

#### 【0064】

次に図5の製造方法と発光作用について説明する。まず、前記図1で使用した強誘電体5焼結体の一方の面にAgペーストを塗布焼き付けて一対のA、B電極20、21を形成する。次に蛍光体粒子45wt%比と無機繊維粉10wt%比と $\alpha$ -テレピネオール40wt%、エチルセルロース5wt%比を混練したスラリーを塗布し、乾燥後、大気中で $400\sim 600^\circ\text{C}$ で熱処理して、強誘電体層5に厚みが約 $50\mu\text{m}$ の多孔質発光体層4を積層させる。これにより一対のA、B電極20、21が共に強誘電体層5に形成された発光素子1を得る。

#### 【0065】

発光方法は前記実施の形態1と同様に、一対のA、B電極20、21間に交番電界を印加する。電圧の印加により、強誘電体層5で分極反転により電子が放出される。この際紫外線や可視光線が発生する。次に放出された電子が多孔質発光体層4に入り、多孔質発光体層内で沿面放電が発生する。この沿面放電は連鎖的に継続して起こり、加速された電子が発光中心を励起して前記発光体層が発光する。

#### 【0066】

もちろん印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えたり、周波数を数十Hzから数千Hz上げることで分極反転時の電子放出や沿面放電がより激しく起り発光輝度が向上する。また、交番電界の電圧値を上げるに従いバースト波が発生する。バースト波は強誘電体層5の分極反転時に発生するもので、発生周波数は正弦波ではピークの直前、ノコギリ波や矩形波ではピーク時に発生し、バースト波のピーク電圧を上げるに従い発光輝度が向上した。

#### 【0067】

いったん沿面放電が開始されると上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線が発生するので、光線による蛍光体粒子11の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

#### 【0068】

本実施の形態においては交流電源を用いて強誘電体の厚みに対して約 $0.7\sim 1.2\text{ kV/mm}$ の電圧を印加すると分極反転による電子放出と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。また、図5は一対の電極が共に強誘電体層と多孔質発光体層の境界に形成されている場合でもある。

#### 【0069】

##### (実施の形態6)

次に図6の製造方法と発光作用について説明する。まず、 $\text{BaTiO}_3$ 系の誘電体生シートと電極 (例えばPd電極) が印刷されたシートを積層し、大気中で熱処理することで一対のA、B電極20、21が形成された強誘電体層5が作製される。次に、前記図3で使用したスラリーを強誘電体層5表面に塗布し、大気中で $400\sim 600^\circ\text{C}$ で熱処理することで多孔質発光体層4を作製でき、結果として一対のA、B電極20、21が共に強誘電体層5に形成された発光素子1を得る。

#### 【0070】

発光方法は前記実施の形態1と同様に、一対のA、B電極20、21間に交番電界を印

加する。電圧の印加により、強誘電体層 5 で分極反転により電子が放出される。この際紫外線や可視光線が発生する。次に放出された電子が多孔質発光体層 4 に入り、多孔質発光体層内で沿面放電が発生する。この沿面放電は連鎖的に継続して起こり、加速された電子が発光中心を励起して前記発光体層が発光する。

#### 【0071】

もちろん印加する交番電界の波形を正弦波やノコギリ波から矩形波に変えたり、周波数を数十Hzから数千Hz上げることで分極反転時の電子放出や沿面放電がより激しく起り発光輝度が向上する。また、交番電界の電圧値を上げるに従いバースト波が発生する。バースト波は強誘電体層 5 の分極反転時に発生するもので、発生周波数は正弦波ではピークの直前、ノコギリ波や矩形波ではピーク時に発生し、バースト波のピーク電圧を上げるに従い発光輝度が向上した。

#### 【0072】

いったん沿面放電が開始されると上述したように連鎖的に放電が繰り返され、絶えず紫外線や可視光線が発生するので、光線による蛍光体粒子 11 の劣化を抑制する必要がある、発光開始後には電圧を低減させる方が好ましい。

#### 【0073】

本実施の形態においては交流電源を用いて強誘電体の厚みに対して約 0.7~1.2 kV/mm の電圧を印加すると分極反転による電子放出と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。一对の A, B 電極 20, 21 が共に強誘電体層 5 に形成された発光素子は、前記した図 2、図 4 の発光素子も包含される。

#### 【0074】

##### (実施の形態 7)

次に、一对の電極 A が強誘電体層と多孔質発光体層の境界に形成され、他方の電極 B が強誘電体層に形成される場合について説明する。この場合は、前記した図 2 と図 4 に代表される発光素子で、強誘電体の厚みに対して約 0.7~1.2 kV/mm の電圧を印加すると分極反転による電子放出と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。

#### 【0075】

##### (実施の形態 8)

前記実施の形態 1~3 では、強誘電体層 5 として焼結体を使用していたが、強誘電体の粉体と結合剤からなる構成を採用しても発光が可能である。図 7 を用いて説明する。

#### 【0076】

図 7 は、B 電極 7 となる Al 金属基板上に、BaTiO<sub>3</sub> 粉末 40 wt 比に対してとガラス粉末 15 wt 比を混合した粉体に  $\alpha$ -テレピネオール 40 wt %、エチルセルロース 5 wt 比を混練したスラリーを塗布し、乾燥後、大気中で 400~600℃ で熱処理し強誘電体粒子と結合剤から構成される強誘電体層 5 を形成する。次に、蛍光体粒子 11 が担持された無機繊維 18 からなる板を積層し、さらに透明電極 A 電極 6 が塗布されたガラス板を積層することで、一对の A, B 電極 20, 21 が強誘電体層 5 と多孔質発光体層 4 の境界を挟んで形成された発光素子 1 を得る。

#### 【0077】

強誘電体の厚みに対して約 0.8~1.5 kV/mm の電圧を印加すると分極反転による電子放出と沿面放電が発生し、続いて発光が開始された。この場合では前記実施の形態で使用了焼結体の場合に比べ分極反転に要する電圧値が多少大きくなるがあったが、不活性ガス中や真空中で使用したりすることで充分改善が可能である。それ以上に様々な形状の発光素子 1 が形成できるように応用範囲が広がるものである。もちろんこれ以外に CVD、スパッタ、蒸着、ゾル・ゲル等の薄膜法で強誘電体 5 を構成しても同様の結果になる。また、多結晶でなく単結晶の強誘電体を使用した方がヒステリシスのカーブが急峻になり分極反転する電圧が低下し、結果として発光開始電圧が低下することが予想される。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0078】

本発明にかかる発光素子は沿面放電による発光であるために、従来のような蛍光体層形成に薄膜形成プロセス使用したり、真空系やキャリア倍增層を必要としないもので加工が容易であるという特徴を有するものであり、このことから照明、特に液晶ディスプレイ用のバックライトなどに適用される発光体として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0079】

- 【図1】 本発明の実施の形態1における発光素子の断面図。
- 【図2】 本発明の実施の形態2における発光素子の断面図。
- 【図3】 本発明の実施の形態3における発光素子の断面図。
- 【図4】 本発明の実施の形態4における発光素子の断面図。
- 【図5】 本発明の実施の形態5における発光素子の断面図。
- 【図6】 本発明の実施の形態6における発光素子の断面図。
- 【図7】 本発明の実施の形態8における発光素子の断面図。
- 【図8】 従来例の非特許文献2における発光素子の断面図。
- 【図9】 従来例の特許文献3における発光素子の断面図。

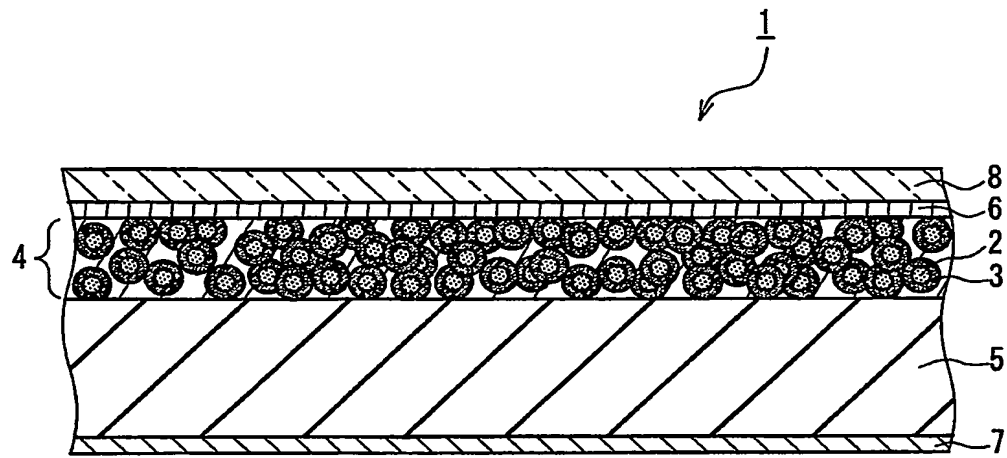
【符号の説明】

【0080】

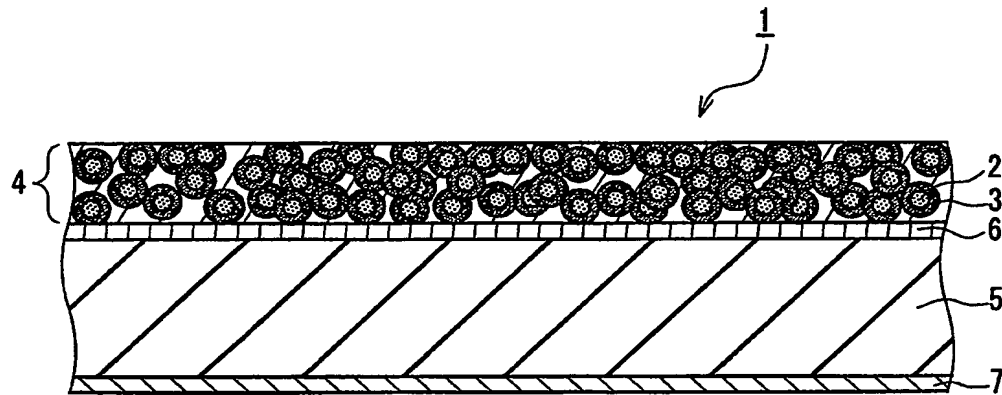
- 1 発光素子
- 2, 11 蛍光体粒子
- 3, 12 絶縁層
- 4 多孔質発光体層
- 5 強誘電体層
- 6, 7, 20, 21 電極
- 8 ガラス板
- 18 無機繊維

【書類名】 図面

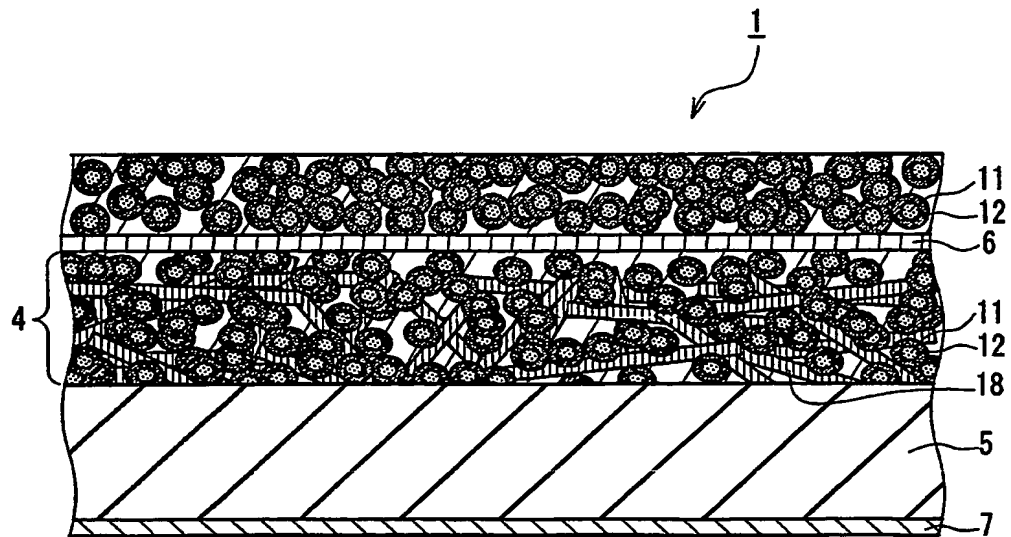
【図 1】



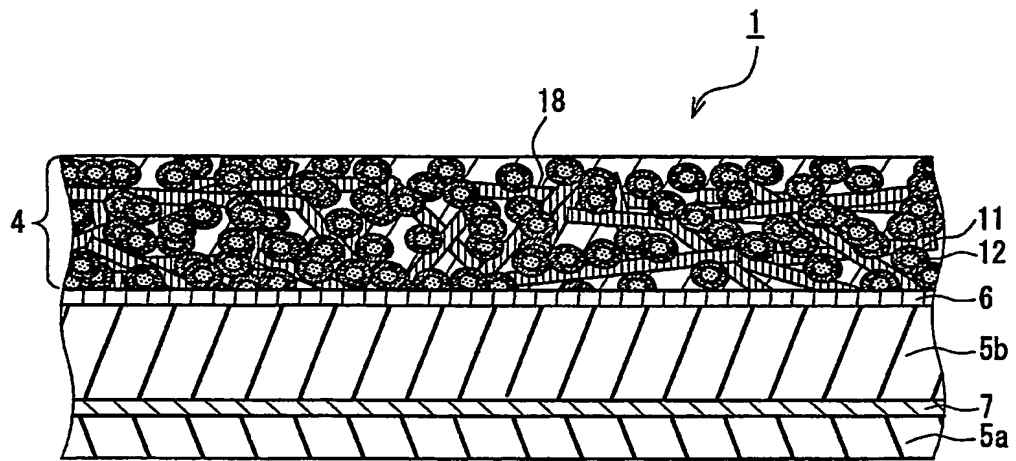
【図 2】



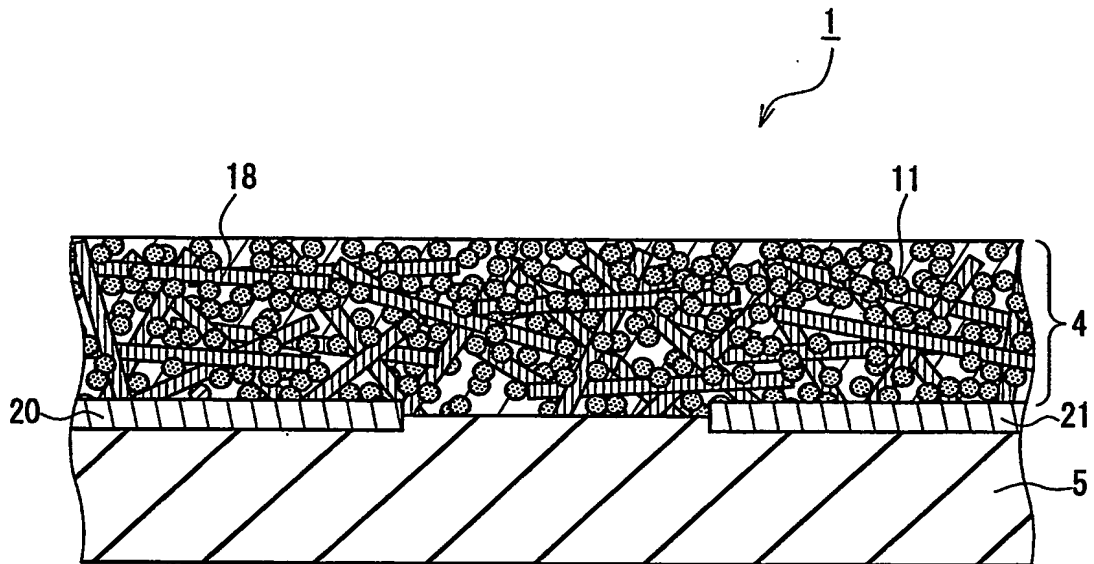
【図 3】



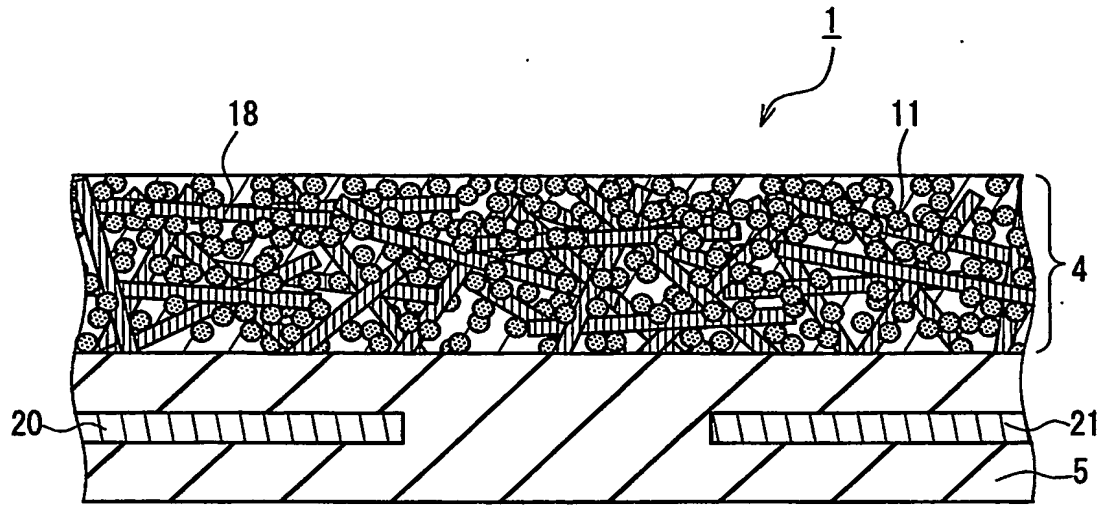
【図 4】



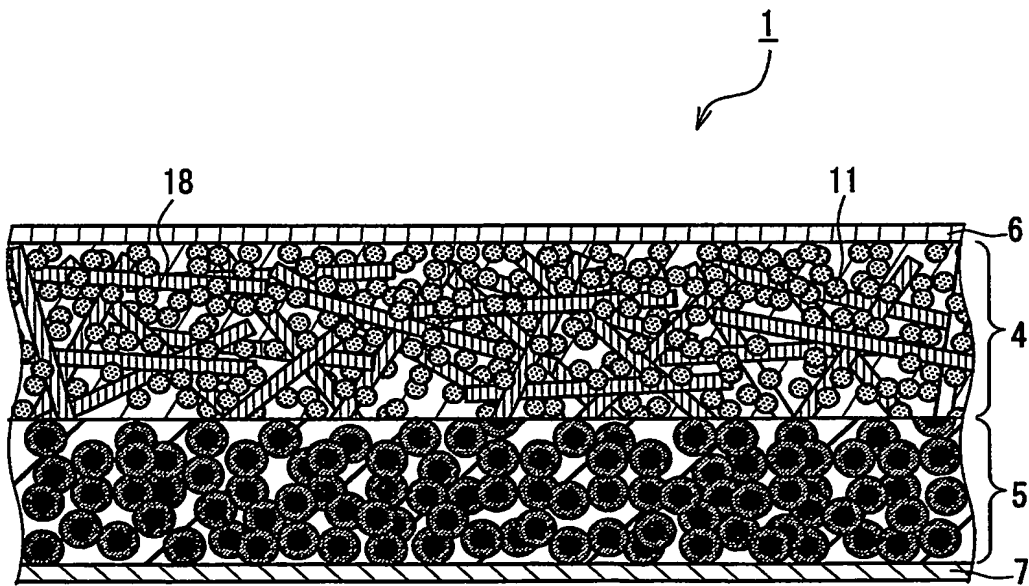
【図 5】



【図 6】

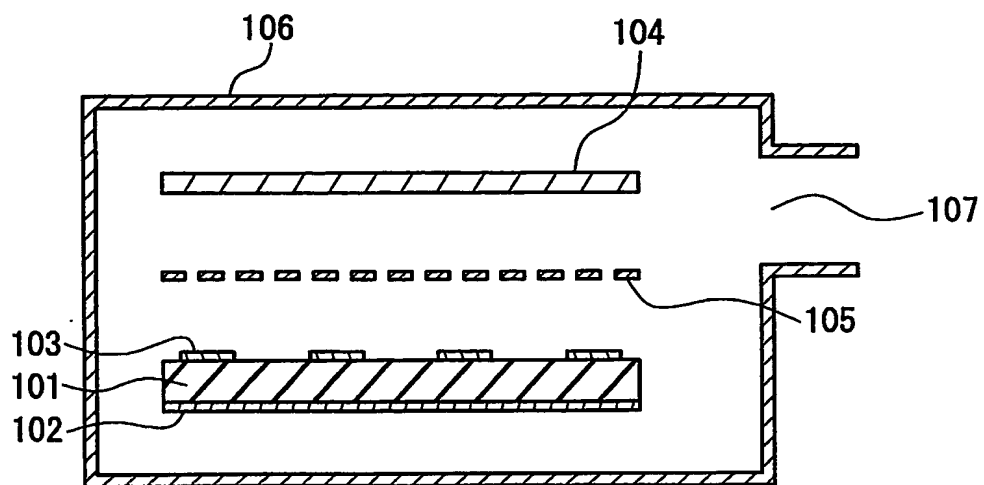


【図 7】

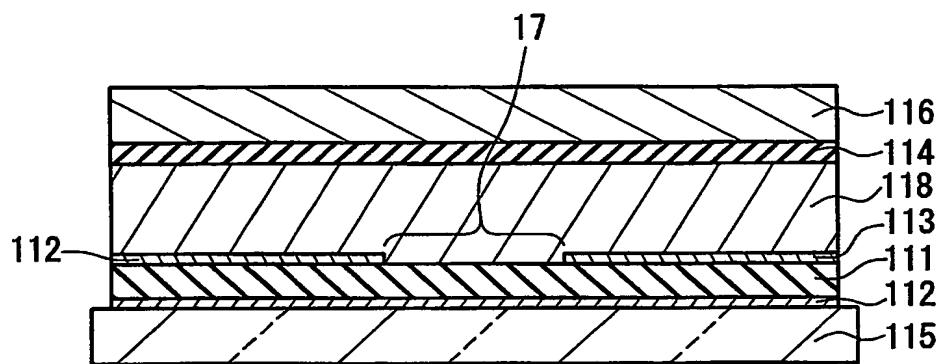




【図 8】



【図 9】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 薄膜プロセスや真空系やキャリア倍増層を必要としない構造や加工が容易である発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明の発光素子(1)は、強誘電体層(5)と多孔質発光体層(4)と一対の電極(6,7)を含む発光素子であって、多孔質発光体層(4)は強誘電体層(5)に接して配置され、一対の電極(6,7)は強誘電体層(5)の少なくとも一部に交番電界が印加されるように配置されている。一対の電極(6,7)間に交番電界を印加すると、まず強誘電体層(5)から分極反転による電子放出が起こる。次に、放出された電子が多孔質発光体層(4)で雪崩的に沿面放電を発生する。最後に加速された電子が発光中心を励起して多孔質発光体層(4)が発光する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 6 6 5 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社